

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|----|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52086 |
| C08J 9/00 | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 2000 (08.09.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01474 | | (81) Bestimmungsländer: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 2000 (23.02.00) | | |
| (30) Prioritätsdaten: 199 09 270.2 3. März 1999 (03.03.99) DE | | Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i> |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). | | |
| (72) Erfinder; und | | |
| (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): REITENBACH, Dirk [DE/DE]; Rosenstrasse 11, D-68789 St. Leon-Rot (DE). MUENZ, Xaver [DE/DE]; Schiffgasse 11, D-69117 Heidelberg (DE). | | |
| (74) Anwalt: MATTHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE). | | |
| (54) Title: HEAT-CURABLE, THERMALLY EXPANDABLE MOULDED PART | | |
| (54) Bezeichnung: HITZEHÄRTBARER, THERMISCH EXPANDIERBARER FORMKÖRPER | | |
| (57) Abstract | | |
| The invention relates to heat-curable, thermally expandable moulded parts prepared from a mixture of at least one solid reactive resin, at least one liquid reactive resin, at least one reactive resin having a flexibilizing effect as well as curing agents and/or accelerators or blowing agents. The moulded parts are suitable for the stiffening and/or reinforcement of thin-wall metal constructions and for stiffening hollow metallic light-weight structures. In comparison with known heat-curable, thermally expandable moulded parts the moulded parts provided for by the invention are characterized by improved dimensional stability in the uncured state and lower surface tack. They are also characterized by minimum odour release during curing. | | |
| (57) Zusammenfassung | | |
| Hitzhärtbare, thermisch expandierbare Formkörper lassen sich aus einer Mischung bestehend aus mindestens einem festen reaktiven Harz, mindestens einem flüssigen reaktiven Harz, mindestens einem flexibilisierend wirkenden reaktiven Harz sowie Härtern und/oder Beschleunigern oder Treibmitteln herstellen. Diese Formkörper eignen sich zum Versteifen und/oder Verstärken von dünnwandigen Metallkonstruktionen sowie zum Versteifen von hohlen metallischen Leichtbaukonstruktionen. Gegenüber bekannten hitzhärtbaren, thermisch expandierbaren Formkörpern zeichnen sich die vorliegenden Formkörper durch verbesserte Formstabilität im ungehärteten Zustand sowie durch eine geringe Oberflächenklebrigkeit aus. Sie härteten unter minimaler Geruchsentwicklung aus. | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Amenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

"Hitzehärtbarer, thermisch expandierbarer Formkörper"

Die Erfindung betrifft hitzehärtbare, thermisch expandierende, bei Raumtemperatur nicht klebrige Formkörper, deren Verwendung sowie ein Verfahren zum Versteifen und/oder Verstärken von Karosseriebauteilen.

Metallische Leichtbauteile für eine konstant maßhaltige Serienfertigung mit vorgegebener Steifigkeit und Strukturfestigkeit werden immer häufiger benötigt. Insbesondere im Fahrzeugbau ist im Zuge der gewünschten Gewichtersparnis Bedarf für metallische Leichtbauteile aus dünnwandigen Blechen, die trotzdem ausreichende Steifigkeit und Strukturfestigkeit besitzen.

Die EP-A-0 798 062 schlägt Bauteile aus metallischem Schaumwerkstoff vor, bei denen der metallische Schaumwerkstoff aus einem Metallpulver und Treibmittel hergestellt wird und gegebenenfalls zwischen massivmetallischen Blechteilen in einer Presse bei hohen Temperaturen und hohen Drücken geformt werden. Ein derartiges Verfahren eignet sich nur für großformatige Bauteile, die außerhalb der Montagelinie eines Kraftfahrzeugs separat hergestellt werden und anschließend in den normalen Montageprozeß eingefügt werden. Das Einbringen und Aufschäumen von metallischen Schaumwerkstoffen ist nicht unter den Prozeßbedingungen einer normalen Fahrzeugmontagelinie möglich.

Die US-A-4,978,562 beschreibt einen spezifisch leichten, verstärkenden Türbalken aus einem Verbundmaterial bestehend aus einem Metallrohr, das teilweise durch ein spezifisch leichtes Polymer mit Zellstruktur gefüllt ist. Es wird vorgeschlagen, härtbare Harze auf der Basis von Epoxidharzen, Vinylesterharzen, ungesättigten Polyesterharzen und Polyurethanharzen mit den entsprechenden Härtern, Füllstoffen und zellbildenden Agenzien in einem Extruder zu mischen, diese Mischung zu einem Kern auszuhärten und so in das Metallrohr einzubringen, daß der Kern durch Reibungskräfte oder mechanisch in dem Rohr fixiert wird. Alternativ kann der Polymerkern aus flüssigem oder pastösem polymeren Material durch Gießen hergestellt werden und in das Rohr eingepreßt werden. Reaktive, hitzhärtbare und thermisch expandierende Formkörper werden nicht offenbart.

Die US-A-4,769,391 beschreibt ein vorgeformtes Verbundeinlegeteil zum Einlegen in einen hohlen Strukturkörper. Dieses Einlegeteil enthält eine Vielzahl thermoplastischer Granulate aus einer Mischung eines thermoplastischen Harzes und nicht expandierten, expandierbaren Mikrohohlkugeln und einer Matrix aus expandiertem Polystyrol, das die vorgenannten Granulate hält. Das thermoplastische Harz der Granulate kann dabei ein Thermoplast sein, wie beispielsweise ein thermoplastischer Polyester, oder es kann ein hitzhärtbares Epoxidharz sein. Nach dem Einlegen des Teils in den auszufüllenden Hohlkörper wird das Bauteil auf eine Temperatur erhitzt, die ein „Verdampfen“ des expandierten Polystyrols bewirkt – Verdampfen bedeutet hier Abbau des expandierten Polystyrols zu einem dünnen Film oder Ruß. Gleichzeitig expandieren die thermoplastischen Granulatkörper und härteten gegebenenfalls aus, wobei je nach

Expansionsgrad des Granulates mehr oder weniger große Hohlräume zwischen den einzelnen expandierten Granulatteilchen bestehen bleiben.

In analoger Weise beschreiben die US-A-4,861,097 und US-A-4,901,500 spezifisch leichte Verbundbalken aus geschäumten Polymeren und metallischen Strukturen zur Verstärkung von Fahrzeugtüren. Nach dieser Lehre wird der polymere Kernteil zunächst durch Herstellen eines flüssigen oder pastösen Verstärkungsmaterials gebildet, das anschließend in eine kanalartige Struktur injiziert oder gegossen wird und anschließend ausgehärtet wird. Danach wird dieses ausgehärtete Kernteil in die metallische Hohlkörperstruktur eingebracht. Alternativ kann der Kern vorgeformt oder durch Spritzguß vorgegossen werden und anschließend in den Hohlraum eingelegt werden.

Die WO 89/08678 beschreibt ein Verfahren und Zusammensetzungen zur Verstärkung von Strukturelementen, wobei das polymere verstärkende Material ein zweikomponentiges Epoxysystem ist, bei dem die eine Komponente eine teigartige Masse auf der Basis von Epoxidharzen ist und die zweite Komponente eine Mischung aus Füllstoffen, einem Farbpigment sowie einem flüssigen Härtungsagenz von teigiger Konsistenz ist. Unmittelbar vor der Einfüllung des verstärkenden Materials in die Hohlstruktur werden die beiden Komponenten gemischt, in die Hohlkörperstruktur eingetragen und ausgehärtet, wobei die Hohlkörperstruktur gegebenenfalls vorgeheizt werden kann.

Die WO 96/37400 beschreibt ein W-förmiges Verstärkungsgebilde, das ein thermisch expandierbares, harzartiges Material enthält und vor der Aushärtung in den zu verstärkenden Hohlkörper eingebracht wird. Die

verstärkende polymere Matrix besteht vorzugsweise aus einem einkomponentigen, teigartigen System enthaltend ein Epoxidharz, einen Acrylnitril-Butadienkautschuk, Füllstoffe, hochfeste Glaskugeln, einen Härter sowie einen Beschleuniger und ein Treibmittel auf der Basis einer Azo-Verbindung oder einer Hydrazid-Verbindung.

Die WO 98/15594 beschreibt geschäumte Produkte für Anwendungen in der Automobilindustrie auf der Basis von vorzugsweise flüssigen, zweikomponentigen Epoxysystemen, bei denen die eine Komponente aus einem flüssigen Epoxidharz und Metallcarbonaten oder -bicarbonaten und die andere Komponente aus Pigmenten, gegebenenfalls Hohlkugeln sowie Phosphorsäure besteht. Beim Mischen der beiden Komponenten härtet diese Zusammensetzungen unter Aufschäumen aus. Anwendungen zur Verstärkung oder Versteifung von hohlen Strukturen werden nicht offenbart.

Die polymeren Materialien des vorgenannten Standes der Technik eignen sich entweder nicht zur Herstellung von vorgeformten Formteilen, die zu einem späteren Zeitpunkt durch Erhitzen thermisch expandieren und dabei hitzhärtbar sind oder, falls sie sich dazu eignen, haben sie in der Regel eine stark klebrige Oberfläche, die zu einer Verschmutzung der Lagerflächen führt, und andererseits Schmutz und Staub bindet. Außerdem behindert eine klebrige Oberfläche dieser Formteile die Handhabung und insbesondere die Lagerung, z. B. das Stapeln mehrerer Teile übereinander. Aus diesem Grunde werden Formteile des Standes der Technik mit einer Schutzfolie versehen, die unmittelbar vor der Anwendung entfernt wird. Derartige Schutzfolien machen jedoch die Herstellung und Anwendung von

solchen Formteilen aufwendiger, zudem muß die Schutzfolie nach Entfernung entsorgt werden, was zusätzliche Kosten verursacht.

Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, nicht klebrige Formteile zur Verstärkung und/oder Versteifung von Blechen oder metallischen Hohlkörpern bereitzustellen, die

- hitzhärtbar sind,
- thermisch expandierbar sind,
- gute verstifende und/oder verstärkende Wirkung für dünnwandige, metallische Strukturen aufweisen,
- und bei der Verarbeitung, insbesondere beim Aushärten keine oder nur minimale Geruchsbelästigung verursachen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen, sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung hitzhärtbarer, thermisch expandierender Formkörper auf der Basis a) mindestens eines festen reaktiven Harzes, b) mindestens eines flüssigen reaktiven Harzes, c) mindestens eines flexibilisierenden reaktiven Harzes, d) mindestens eines Härters und/oder Beschleunigers e) sowie eines Treibmittels.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der hitzhärtbaren und thermisch expandierbaren Formkörper zur Versteifung und Verstärkung von flächigen Blechteilen und/oder metallischen Hohlstrukturen, insbesondere von Karosseriehohlteilen wie Karosserierahmen, Karosserieträgern und -säulen im Automobilbau. Zu verstifende und/oder verstärkende Hohlstrukturen im Sinne der vorliegenden Erfindung können jedoch auch separat in die Türen

eingebrachte Profile und Rohrkonstruktionen sein, die eine Verbesserung des Seitenaufprallschutzes bewirken sollen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Versteifen und/oder Verstärken von Karosseriebauteilen, bei dem in einem ersten Schritt die Bindemittel mit Füllstoffen, Härtern, Treibmitteln sowie gegebenenfalls Pigmenten und Fasern gemischt werden, worauf diese gegebenenfalls leicht erwärmten Mischungen extrudiert oder in Formen gegossen werden. Nach dem Abkühlen der Formteile auf Raumtemperatur weisen diese keinerlei Oberflächenklebrigkei t auf. Ein weiterer Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet das Aufbringen der Formteile auf das metallische Substrat oder das Einbringen in den zu verstieffenden Hohlraum, gegebenenfalls unter Erwärmen auf den Erweichungsbereich des Formkörpers, gefolgt von einem Erwärmen auf Temperaturen zwischen 110 und 220 °C, wobei das Volumen des Formkörpers um 50 bis 100 % expandiert und die Reaktionsharz-Matrix zu einem Duroplasten aushärtet.

Als feste, flüssige und flexibilisierende, reaktive Harze können grundsätzlich Polyurethane mit freien oder blockierten Isocyanaten eingesetzt werden, weiterhin geeignet sind ungesättigte Polyester-/Styrolsysteme, Polyester-/Polyolmischungen, Polymercaptane, Siloxan-funktionelle reaktive Harze oder Kautschuke, ganz besonders geeignet sind jedoch reaktive Harze auf Basis von reaktiven Epoxidgruppen.

Als Epoxidharze eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxigruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 50000, vorzugsweise zwischen

170 und 5000, variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin. Weitere geeignete Polyphenole als Basis für die Polyglycidylether sind die bekannten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd oder Acetaldehyd vom Typ der Novolakharze.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylen glykol, Diethylen glykol, Triethylen glykol, 1,2-Propylen glykol, 1,4-Butylen glykol, Triethylen glykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Die bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharze haben in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 480, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtbereich von 182 bis 350.

Die bei Raumtemperatur festen Epoxidharze sind ebenfalls aus Polypheno- len und Epichlorhydrin erhältlich, besonders bevorzugt sind hier solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol F mit einem Schmelzpunkt zwischen 45°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 80°C. Von den flüssigen Epoxidharzen unterscheiden sich letztere im wesentlichen durch ihr höheres Molekulargewicht, wodurch diese bei Raumtemperatur fest werden. Erfindungsgemäß haben die festen Epoxidharze ein Epoxidäquivalentgewicht von ≥ 400 , besonders bevorzugt ist ein Epoxidäquivalentgewicht von 450 bis etwa 900.

Als flexibilisierend wirkende Epoxyharze können die an sich bekannten Ad- dukte aus Carboxyl-terminierten Butadienacrylnitrilcopolymeren (CTBN) und flüssigen Epoxidharzen auf der Basis des Diglycidylethers vom Bisphenol A eingesetzt werden. Konkrete Beispiele sind die Umsetzungsprodukte der Hycar CTBN 1300 X8, 1300 X13 oder 1300 X15 der Firma B.F. Goodrich mit flüssigen Epoxidharzen. Weiterhin lassen sich auch die Umsetzungsprodukte von aminoterminierten Polyalkylenglykolen (Jeffamine) mit einem Überschuß an flüssigen Polyepoxiden einsetzen. Derartige Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der WO 93/00381

offenbart. Grundsätzlich können auch Umsetzungsprodukte von Mercapto-funktionellen Prepolymeren oder flüssige Thiokol-Polymere mit einem Überschuß an Polyepoxiden als flexibilisierende Epoxidharze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind jedoch die Umsetzungsprodukte von polymeren Fettsäuren, insbesondere der Dimerfettsäure mit Epichlorhydrin, Glycidol oder insbesondere Diglycidylether des Bisphenols A (DGBA).

Da die erfindungsgemäßen härbaren Formkörper einkomponentig ausgebildet sind und in der Hitze härtbar sein sollen, enthalten sie weiterhin einen Härter und/oder zusätzlich einen oder mehrere Beschleuniger.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten a), b) und c) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanoguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate seien alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethyl-ethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponentigen, hitzhärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem,

so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzylidemethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ bis C₁₂-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole. Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer Kombination aus Härter und Beschleuniger in Form von sog. beschleunigten Dicyandiamiden in feinvermahlener Form. Dadurch erübrigt sich der separate Zusatz von katalytisch wirksamen Beschleunigern zu dem Epoxid-Härtungssystem.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenen oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silikatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Erfnungsgemäßes Ziel ist es, die thermisch expandierbaren hitzhärtbaren Formkörper zur Herstellung von spezifisch leichten Strukturen einzusetzen. Daher enthalten sie zusätzlich zu den vorgenannten „normalen“ Füllstoffen sog. Leichtfüllstoffe, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Glashohlkugeln, Flugasche (Fillite), Kunststoffhohlkugeln auf der Basis von Phenolharzen, Epoxidharzen oder Polyester, keramischen Hohlkugeln oder organischen Leichtfüllstoffen natürlichen Ursprungs wie gemahlene Nußschalen, beispielsweise die Schalen von Cashewnüssen, Kokosnüssen oder Erdnußschalen sowie Korkmehl oder Kokspulver. Besonders bevorzugt werden dabei solche Leichtfüllstoffe auf der Basis von Mikrohohlkugeln, die in der ausgehärteten Formkörpermatrix eine hohe Druckfestigkeit des Formkörpers gewährleisten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Matrixmaterialien für die hitzhärtbaren, thermisch expandierbaren Formkörper zusätzlich Fasern auf der Basis von Aramidfasern, Kohlenstofffasern, Glasfasern, Polyamidfasern, Polyethylenfasern oder Polyesterfasern, wobei diese Fasern vorzugsweise Pulpfasern oder Stapelfasern sind, die eine Faserlänge zwischen 0,5 und 6 mm haben und einen Durchmesser von 5 bis 20 µm. Besonders bevorzugt sind hierbei Polyamidfasern vom Typ der Aramidfaser oder auch Polyesterfasern.

Als Treibmittel eignen sich zwar im Prinzip alle bekannten Treibmittel wie z. B. Azoverbindungen, Hydrazide und dgl., besonders bevorzugt werden jedoch die expandierbaren bzw. expandierten Kunststoffmikrohohlkugeln auf der Basis von Polyvinylidenchloridcopolymeren, diese sind unter den

Namen Dualite bzw. Expancel von den Firmen Pierce & Stevens bzw. Casco Nobel im Handel erhältlich.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Haftvermittler, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten. Je nach Anforderungsprofil an den Formkörper in bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, die geforderte Versteifungswirkung sowie der klebende Verbund zu den Substraten können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

| | |
|-----------------------------------|-----------------|
| (a) festes Epoxidharz | 25 – 50 Gew.% |
| (b) flüssiges Epoxidharz | 10 – 50 Gew.% |
| (c) flexibilisierendes Epoxidharz | 1 bis 25 Gew.% |
| (d) Härter und Beschleuniger | 1,5 bis 5 Gew.% |
| (e) Treibmittel | 0,5 bis 5 Gew.% |
| (f) Leichtfüllstoff | 20 – 40 Gew.% |
| (g) Füllstoffe | 5-20 Gew.% |
| (h) Fasern | 0,1 – 5 Gew.% |
| (i) Pigmente | 0 – 1 Gew.% |

Durch die Kombination von festen, flüssigen und flexibilisierenden Reaktivharzen und dem Zusatz von Fasern können formstabile, nicht klebrige Formteile entweder durch Pressen, Stanzen, Spritzguß oder durch Warmauftrag auf Metallkörper oder Kunststoffprofile hergestellt werden. Diese Kombination von Rohstoffen führt überraschenderweise bereits im

nicht gehärteten Zustand zu extrem formstabilen Massen, die problemlos in Hohlkörper oder Profile jeglicher Art eingelegt werden können. Damit verbunden ist eine sehr geringe Bruchneigung (kein Glas- bzw. Splitterbruch, wie er bei anderen Formkörpern des Standes der Technik üblich ist). Damit verbunden ist optimale Verarbeitbarkeit, ein sehr gutes Wärmestandvermögen sowie keine Oberflächenklebrigkei t bei Temperaturen bis zu 40°C. Hieraus resultiert ein einfacheres und billigeres Handling (Vermeiden von Schutzfolien) sowie erhöhte Prozeßsicherheit für den Kunden.

Im gehärteten Zustand werden folgende Verbesserungen gegenüber dem bekannten Stand der Technik erzielt:

- höhere Druckfestigkeit
- geringere Sprödigkeit
- verbesserte Kälte- und Wärmefestigkeit
- verringerte Temperaturabhängigkeit der Druckfestigkeit im Bereich zwischen –30°C bis +90°C
- konstantes Kraftniveau über den Verformungsweg
- Reduzierung der Dichte (spezifisches Gewicht)
- geringe Wasseraufnahme.

Weiterhin sind für den Anwender von Vorteil die vereinfachten Arbeitsabläufe, geringere Umweltverschmutzung, da keine Verwendung von Schuttpapieren nötig ist. Die Formkörper des Standes der Technik verursachen während des Aushärteprozesses eine erhebliche Geruchsbelästigung durch übelriechende Spaltprodukte, die während des Härtungsvorganges aus den Formkörpern entweichen. Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine kaum wahrnehmbare Geruchsentwicklung während des Aushärtens verursachen, damit entfallen

aufwendige Absaugeinrichtungen. Ohne an diese Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, daß die erheblich geringere Geruchsentwicklung bei den erfindungsgemäßen Formkörpern u.a. auf die Auswahl der Epoxidharze zurückzuführen ist. Die erfindungsgemäß eingesetzten Epoxidharze haben ein höheres mittleres Molekulargewicht. Außerdem werden vorzugsweise geringere Mengen eines besser wirkenden Härter/Beschleunigersystems eingesetzt und es wird vorzugsweise auf die Verwendung von Treibmitteln vom Typ der Azoverbindungen verzichtet.

Weiterhin bewirkt die erfindungsgemäße Verwendung der Formkörper eine Verbesserung der Crash-Sicherheit von damit gebauten Fahrzeugen sowie eine Komforterhöhung durch einen Steifigkeitsgewinn der Karosserie bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung für das gesamte Fahrzeug.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll. Bei den Zusammensetzungen sind alle Mengenangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

BeispieleBeispiel 1

In einem evakuierbaren Laborkneter wurden die folgenden Bestandteile bis zur Homogenität gemischt:

| | |
|--|-----------------|
| festes Epoxidharz, Molekulargewicht etwa 880, Schmelzbereich 50 bis 62°C, | |
| Epoxyäquivalent 475, | 38 Teile |
| flüssiges Epoxidharz auf Basis DGBA, | |
| Epoxidäquivalent 250 | 15 Teile |
| Epoxidharz auf Basis Bisphenol A/Dimer- | |
| Fettsäure, Epoxidäquivalent 700 | 5 Teile |
| Glasmikrohohlkugeln (Scotchlite VS 5500, | |
| Druckfestigkeit ca 38 MPa, Fa. 3M) | 28 Teile |
| Dicyandiamid/Beschleuniger (Epicure 108 FF, Fa. Shell) | 2,5 % |
| Treibmittel (Kunststoffhohlkugeln „Expancel „DU 140“, Fa. Pierce & Stevens) | 1,2 Teile |
| Pigment | 0,4 Teile |
| Füllstoffe | 9,5 % |
| Kevlar 29, Aramidfaser | 0 bis 0,6 Teile |

In Variationen des Faseranteils wurden das Wärmestandvermögen, d. h. der Ablauf des ungehärteten Harzes, die Druckfestigkeit im Druckversuch sowie die Sprödigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 1

| Beispiele | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|
| Faseranteil [%] | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| Wärmestandvermögen (Ablauf in mm) | | | | | |
| 30 min 80°C | 69 | 37 | 12 | 4 | 3 |
| + 30 min 180°C | 78 | 41 | 19 | 8 | 7 |
| Druckfestigkeit: [kN] | | | | | |
| -30°C | 38 | 31 | 34 | 30 | — |
| RT | 30 | 28 | 26 | 26 | — |
| + 80°C | 18 | 19 | 17 | 20 | — |
| Mittleres Kraftniveau | | | | | |
| -30°C | 28 | — | — | 29 | — |
| RT | 36 | — | — | 25 | — |
| + 80°C | 22 | — | — | 23 | — |

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich, wird das Wärmestandvermögen, d. h. die Resistenz gegen kalten Fluß der ungehärteten Formteile durch Zugabe von Fasern signifikant verbessert, wohingegen Druckfestigkeit und Sprödigkeit auf vergleichbarem Niveau wie die Zusammensetzungen ohne Fasern sind.

Zur Bestimmung des Wärmestandvermögens wurde aus den Zusammensetzungen ein rechteckiges Formteil der Größe ca. 80 x 50 x 8mm hergestellt und am oberen Ende eines senkrecht gestellten Bleches der Größe 100 x 200 x 0,8 mm angebracht.

Nach ca. 30 minütigem Stehen bei Raumtemperatur wurde die Anordnung 30 min bei 80°C senkrecht in den Umluftofen gestellt. Nach dem Erkalten wurde die Ablaufstrecke des Formteils markiert. Danach wurde die Anordnung erneut 30 min bei 180°C in senkrechter Stellung erhitzt. Nach erneutem Erkalten wurde die gesamte Ablaufstrecke in mm bestimmt.

Zur Ermittlung der Druckfestigkeit wurde in einer offenen Form der Dimension 30 x 30 x 100 mm das Material zu einem Prüfkörper ausgehärtet. Aus dem daraus erhaltenen Block wurden 3 Prüfkörper der Größe 30 x 30 x 30 mm ausgesägt und der Druckprüfung zwischen zwei Preßbacken einer Kraftmeßeinrichtung unterzogen. Dabei wurde der Kräfteverlauf in Abhängigkeit des Deformationsweges bestimmt. Der Wert für die Druckfestigkeit ergab sich aus dem Maximum der aufgewendeten Kraft.

Als Maß für die Sprödigkeit wurde Differenz zwischen Maximalkraft und dem mittleren Wert der Kraft für das Plateau über den Deformationsweg definiert. Je weniger sich die Maximalkraft und der Mittelwert des Plateaus unterscheiden, umso geringer die Sprödigkeit.

Die erfindungsgemäßen Formteile wiesen nach dem Extrudieren bzw. Formen und Abkühlen auf Raumtemperatur eine völlig klebfreie Oberfläche auf, obwohl diese Formkörper noch hitzhärtbar und thermisch expandierbar waren. Formkörper des Standes der Technik zeigten eine sehr hohe Oberflächenklebrigkeit.

Beim Aushärten der erfindungsgemäßen Formkörper bei Temperaturen bis ca 180 bis 200 °C trat ein kaum wahrnehmbarer Geruch auf. Bei dem

Aushärten von Formkörpern gemäß Stand der Technik wurde eine unerträgliche Geruchsbelästigung wahrgenommen, so daß diese Formkörper des Standes der Technik nur unter stark wirkenden Absaugeinrichtungen ausgehärtet werden konnten.

Patentansprüche

1. Hitzehärtbarer, thermisch expandierbarer Formkörper enthaltend
 - (a) mindestens ein festes reaktives Harz
 - (b) mindestens ein flüssiges reaktives Harz
 - (c) mindestens ein flexibilisierendes reaktives Harz
 - (d) Härter und/oder Beschleuniger
 - (e) Treibmittel.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er bei Raumtemperatur nicht klebrig ist.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das feste (a), das flüssige (b) und das flexibilisierende (c) Harz Epoxidharze sind.
4. Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Epoxidharz (a) einen Schmelzpunkt zwischen 45°C und 90°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 80°C hat.
5. Formkörper nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Epoxidharz (b) ein Molgewicht größer als 350, vorzugsweise größer als 450 hat.
6. Formkörper nach Anspruch 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das flexibilisierende Epoxidharz ausgewählt wird aus kautschukmodifizierten Epoxidharzen, polyurethanmodifizierten Epoxidharzen, Addukten aus

aminoterminierten Polyoxyalkylenen und Polyepoxiden, Addukten aus Dimerfettsäure und Bisphenol-A-diglycidylethern, Addukten von Polyetherpolyolen an Epoxidharze, Polysulfid- oder Polymercaptan-modifizierten Epoxidharzen oder Mischungen der vorgenannten Harze.

7. Formkörper nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Härter Dicyandiamid in einer Menge bis zu 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung und gegebenenfalls ein oder mehrere Beschleuniger verwendet wird.
8. Formkörper nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Füllstoffe enthält, wobei mindestens ein Teil die Füllstoffe Leichtfüllstoffe ausgewählt aus Glashohlkugeln, Fillite (Flugasche), Kunststoffhohlkugeln auf der Basis von Phenolharzen, Epoxidharzen oder Polyester, keramischen Hohlkugeln oder organische Leichtfüllstoffe nativen Ursprungs wie gemahlene Nußschalen, Korkmehl oder Kokspulver sind.
9. Formkörper nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel (e) expandierbare Mikrohohlkugeln sind.
10. Formkörper nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er Fasern auf der Basis von Aramidfasern, Kohlenstoff-Fasern, Glasfasern, Polyamidfasern, Polyethylenfasern oder Polyesterfasern enthält.
11. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 10 enthaltend

| | |
|-----------------------------------|-----------------|
| (a) festes Epoxidharz | 25 – 50 Gew.% |
| (b) flüssiges Epoxidharz | 10 – 50 Gew.% |
| (c) flexibilisierendes Epoxidharz | 1 bis 25 Gew.% |
| (d) Härter und Beschleuniger | 1,5 bis 5 Gew.% |
| (e) Treibmittel | 0,5 bis 5 Gew.% |
| (f) Leichtfüllstoff | 20 – 40 Gew.% |
| (g) Füllstoffe | 5-20 Gew.% |
| (h) Fasern | 0,1 – 5 Gew.% |
| (i) Pigmente | 0 – 1 Gew.% |

wobei die Summe der Gesamtbestandteile 100 Gew.% ergibt.

12. Verwendung der Formkörper nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Versteifung und Verstärkung von flächigen Blechteilen und/oder von metallischen Hohlstrukturen, insbesondere von Karosseriehohlteilen wie Karosserierahmen, -trägern und -säulen im Automobilbau.

13. Verfahren zum Versteifen und/oder Verstärken von Karosseriebauteilen, gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

- Mischen der Bestandteile nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11
- Extrudieren oder Gießen der Formteile bei Temperaturen von 60°C bis 110°C, vorzugsweise 70°C bis 90°C
- Abkühlen der Formteile

- Aufbringen der Formteile auf das metallische Substrat oder Einbringen in den zu verstifenden Hohlräum gegebenenfalls unter Erwärmung auf den Erweichungsbereich des Formkörpers
- Erwärmen auf Temperaturen zwischen 110°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 130°C und 180°C, wobei das Volumen des Formkörpers um 50 bis 100 % expandiert und die Reaktionsharz-Matrix zu einem Duroplasten aushärtet.

14. Fahrzeug oder metallisches Bauteil, dadurch gekennzeichnet, daß es nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13 verstift oder verstärkt wurde.